

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-253020  
(P2003-253020A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	V 2 H 1 1 1
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	4 F 0 0 6
B 4 1 M 5/26		C 0 8 J 5/18	C E T 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E T	G 1 1 B 7/24	5 1 6 4 F 2 0 5
G 1 1 B 7/24	5 1 6		5 2 2 A 5 D 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-54603(P2002-54603)

(22) 出願日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 佐藤 勉

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 戸村 辰也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜とその製造方法及びそれを利用した光記録媒体

## (57) 【要約】

【課題】 サブミクロンサイズの二次元に規則的な格子状構造に並んだ光機能性部位を有する有機薄膜において、再現性が高く、サイズの均一性に優れた有機薄膜及びその製造方法の提供、および、均一で規則的に並んだサブミクロンサイズの光機能性部位を有する有機薄膜を利用した、従来の光記録媒体では実現不可能なピックアップレンズの回折限界を超えた記録密度で記録再生可能な光記録媒体において、ビットサイズの均一性が高く記録再生信号に優れた記録媒体の提供。

【解決手段】 基板上に二次元に規則的な格子状構造を持つポリマー薄膜の製造方法において、ポリマーを基板上に自己組織的に規則配列し、格子状のパターンを形成し、その後、該ポリマーに対し溶解能を有する溶剤の蒸気雰囲気中に接触せしめる有機薄膜の製造方法、この方法で得られた、基板上の二次元に規則的な格子状構造を持つポリマーの該格子孔の部分に機能性色素を含有する有機薄膜およびそれを利用した光記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に二次元に規則的な格子状構造を持つポリマー薄膜の製造方法において、ポリマーを基板上に自己組織的に規則配列し、格子状のパターンを形成し、その後、該ポリマーに対し溶解能を有する溶剤の蒸気雰囲気中に接触せしめることを特徴とする有機薄膜の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法で得られた、基板上の二次元に規則的な格子状構造を持つポリマーの該格子孔の部分に機能性色素を含有することを特徴とする有機薄膜。

【請求項3】 基板上にポリマーの疎水性有機溶媒溶液をキャストすることにより、ポリマーを基板上に自己組織的に規則配列し、格子状のパターンを形成し、その後、該ポリマーに対し溶解能を有する溶剤の蒸気雰囲気中に接触せしめ、次いで、機能性色素溶液をキャストすることを特徴とする請求項2記載の機能性色素を含有する有機薄膜の製造方法。

【請求項4】 前記ポリマーが疎水性有機溶媒に可溶であることを特徴とする請求項1または3記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項5】 前記ポリマーがポリイオンコンプレックスからなることを特徴とする請求項1、3または4記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項6】 基板上に有機薄膜を形成する場合の基板が親水性であることを特徴とする請求項1または3～5のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項7】 請求項2記載の機能性色素を含有する有機薄膜を記録層として用いることを特徴とする光記録媒体。

【請求項8】 前記機能性色素の最大吸収波長が、記録再生用のレーザーの波長近傍にあることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項9】 前記機能性色素の最大屈折率が、記録再生用のレーザーの波長近傍にあることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項10】 前記機能性色素がフォトクロミック色素であることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子的性質、導電的性質、光学的性質などの新たな機能を発揮する機能性複合材料としての有機薄膜とその製造方法、および、該有機薄膜を記録層として用いた光記録体に関する。

## 【0002】

【従来技術】サブミクロンサイズの規則的に並んだ機能性材料を作製することは、電子的性質、導電的性質、光学的性質、磁氣的性質等の新たな機能を発揮する材料を得るのに重要な技術である。従来から、機能性材料とし

て金属超微粒子（金属ナノクラスター）を用いた金属－有機複合材料の研究開発は進められている。しかしながら無限の材料自由度と機能性が期待できるサブミクロンサイズの機能性有機材料と高分子材料からなる複合材料の研究開発はほとんど進められていないのが現状である。

【0003】一方、光情報記録の分野では、基板上に反射層を有する光記録媒体であるCD規格、DVD規格に対応した記録可能な光記録媒体（CD-R、DVD-R）が商品化されている。今後、このような光記録媒体において更なる記録容量向上、小型化および記録密度の向上が求められている。現行システムでの記録容量向上の要素技術は、記録ビットの微小化技術とMPEG2に代表される画像圧縮技術がある。記録ビットの微小化技術には、記録再生光の短波長化や光学系の開口数NAの増大化が検討されているが、回折限界を超える記録再生は不可能である。そこで最近、回折限界を超える記録再生が可能な超解像技術や近接場光を利用した光記録媒体・システムが研究・開発されているが、未だ実用化には至っていないのが現状である。

【0004】これらの課題に対し、本発明者等は、先に、二次元に規則的な格子状構造を持つポリマーと、その格子の孔の部分に機能性色素を含有することを特徴とする有機薄膜とその製造方法及びそれを利用した光記録媒体について発明をし、出願をした（特願2001-314031号）。該発明により、基板表面を格子状にサブミクロンサイズのパターンした後、格子の孔の部分に機能性色素を埋め込むことで、機能性色素がサブミクロンサイズで規則的に配列した有機薄膜を得ることができた。さらに、該有機薄膜を光記録媒体に利用することで、上記の従来の課題を克服した新しい構造の光記録媒体を提案した。しかしながら、該発明の有機薄膜では、二次元に規則的な格子状構造の再現性や均一性が未だ不十分で、電子的性質、導電的性質、光学的性質、磁氣的性質等の新たな機能を十分に発揮できる有機薄膜には至っていない。またそれを利用した光記録媒体でも、ビットサイズのバラツキが見られることがあり、良好な記録／再生信号が得られない場合があるという問題点があった。従って本発明の目的は、先に出願した有機薄膜の上記課題を克服することと、それを利用した光記録媒体の記録／再生信号の改善にある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、サブミクロンサイズの二次元に規則的な格子状構造に並んだ光機能性部位を有する有機薄膜において、再現性が高く、サイズの均一性に優れた有機薄膜及びその製造方法を提供すること、および、均一で規則的に並んだサブミクロンサイズの光機能性部位を有する有機薄膜を利用した、従来の光記録媒体では実現不可能なピックアップレンズの回折限界を超えた記録密度で記録再生可能な光記録媒体に

において、ビットサイズの均一性が高く記録再生信号に優れた記録媒体を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、先の発明に引き続き鋭意検討した結果、従来のキャスト法によりポリマー薄膜を作成した後、ポリマーに溶解能を有する溶剤の蒸気雰囲気中にさらすことで、再現性良く、孔径及び孔形状が均一化する現象を見出した。この方法で形成して得られる再現性の高い規則的な格子構造を持つポリマー薄膜を利用し、その孔の部分に機能性色素を含有させることにより電子的性質、導電的性質、光学的性質等の新たな機能を充分に発揮し得る機能性複合材料としての有機薄膜を得ることができることを見出した。また、本発明で作成される有機薄膜を光記録媒体の記録層に用いることにより、機能性色素部位は照射光の回折限界よりも小さな面積を形成できるために、ピックアップレンズの回折限界を超える記録密度で記録再生可能な、ビットサイズのバラツキの無い良好な記録／再生信号が得られることを見出し本発明を完成させるに至ったものである。すなわち、

【0007】本発明の第1は、基板上に二次元に規則的な格子状構造を持つポリマー薄膜の製造方法において、ポリマーを基板上に自己組織的に規則配列し、格子状のパターンを形成しせめた後、該ポリマーに対し溶解能を有する溶剤の蒸気雰囲気に接触せしめることを特徴とする有機薄膜の製造方法に関する。本発明の第2は、請求項1記載の方法で得られた、基板上の二次元に規則的な格子状構造を持つポリマーの該格子孔の部分に機能性色素を含有することを特徴とする有機薄膜に関する。本発明の第3は、基板上にポリマーの疎水性有機溶媒溶液をキャストすることにより、ポリマーを基板上に自己組織的に規則配列し、格子状のパターンを形成しせめた後、該ポリマーに対し溶解能を有する溶剤の蒸気雰囲気に接触せしめ、次いで、機能性色素溶液をキャストすることを特徴とする請求項2記載の機能性色素を含有する有機薄膜の製造方法に関する。本発明の第4は、前記ポリマーが疎水性有機溶媒に可溶であることを特徴とする請求項1または3記載の有機薄膜の製造方法に関する。本発明の第5は、前記ポリマーがポリイオンコンプレックスからなることを特徴とする請求項1、3または4記載の有機薄膜の製造方法に関する。本発明の第6は、基板上に有機薄膜を形成する場合の基板が親水性であることを特徴とする請求項1または3～5のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法に関する。本発明の第7は、請求項2記載の機能性色素を含有する有機薄膜を記録層として用いることを特徴とする光記録媒体に関する。本発明の第8は、前記機能性色素の最大吸収波長が、記録再生用のレーザーの波長近傍にあることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体に関する。本発明の第9は、前記機能性色素の最大屈折率が、記録再生用のレーザーの波長近傍

にあることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体に関する。本発明の第10は、前記機能性色素がフォトクロミック色素であることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の光記録媒体に関する。

【0008】二次元に規則的な格子状構造を持つポリマー薄膜の製造方法として、特定の構造を持つポリマー溶液を基板上にキャストすることにより、サブミクロンサイズのパターンを持ったフィルムが得られることが知られている。例えば、親水性ブロックと疎水性ブロックからなるロッド-コイルジブロックポリマーであるポリフェニレンキノリン-ブロックポリスチレンを使用する方法（サイエンス、1999年、283巻、373頁）やポリスチレンとポリパラフェニレンとからなるジブロックポリマーを使用した例が開示されている（ネイチャー、1994年、369巻、387頁）。このように従来自己凝集力の強い部分と柔軟性を発現する部分とを併せ持つ特殊なポリマーを利用し、これらのポリマーを疎水性有機溶媒に溶解し、これをキャストする事でハニカム構造体を調整していた。また、親水性のアクリルアミドポリマーを主鎖骨格とし、疎水性側鎖としてドデシル基と、親水性側鎖としてラクトース基あるいはカルボキシル基を併せ持つ両親媒性ポリマー、或いはヘパリンやデキストラン硫酸などのアニオン性多糖と4級の長鎖アルキルアンモニウム塩とのイオンコンプレックスが同様の方法でハニカム構造を有する薄膜について記載されている（モレキュラー クリスタル リキッドクリスタル、1998年、第322巻、305頁）。

【0009】また、本発明者等の先の出願（特願2001-314031号）には、ポリスチレンスルホン酸のビスヘキサデシル-ジメチルアンモニウム塩をクロロホルムに溶解した後、マイカ基板上にキャストし、室温・湿度65%の状態に静置することにより膜を形成し、この膜は約1.5 $\mu$ mの秩序だった格子状のポリマーネットワークであることが記載されている。すなわち、上記の方法で基板表面上に規則的な二次元の格子状の構造を持つポリマーを形成する。その規則的な構造は、ポリマーの配列を利用したものであるが、その配列は、自己組織的に形成されることが好ましい。その際、ポリマーは有機溶媒に可溶でキャスト法により膜形成可能であることが好ましく、ポリマーの配列は疎水性-親水性の相分離を利用するため疎水性溶剤に可溶であることが必要である。

【0010】このようにして二次元の格子状構造を持つポリマー薄膜が形成できたが、キャスト時の環境（温度、湿度、空気の流れ、基板の傾斜等）に大きく依存し、再現性のある均一な構造が制御出来ないという問題があった。そのため該提案の有機薄膜では、二次元に規則的な格子状構造の再現性や均一性が未だ不足していて、電子的性質、導電的性質、光学的性質、磁氣的性質等の新たな機能を充分に発揮できる有機薄膜には至って

いない。

【0011】本発明者等は、従来のキャスト法で得られたポリマー薄膜を、ポリマーに溶解能を有する溶剤の蒸気雰囲気中にさらすことで、再現性良く、孔径及び孔形状が均一化する現象を見いだし本発明に至った。ポリマー薄膜を、溶剤の蒸気雰囲気中にさらすことで、ポリマーは膨潤、軟化し、より安定な均一構造化する。蒸気にさらす時間は、短いと充分均一化せず、長いと溶解し、格子構造が消滅する。その最適条件は、ポリマーと溶剤の溶解性に依存する。すなわち、良溶媒を用い、処理温度が高い場合、処理は短時間となり、逆に貧溶媒を用い、処理温度が低い場合には処理は長時間を要する。そして、一定条件下では再現性が高く、均一な孔径及び孔形状の格子構造が得られる。

【0012】こうして得たポリマー薄膜に、さらに機能性色素溶液をキャストすることにより、格子の孔の部分に機能性色素を埋め込む。その結果、機能性色素がサブミクロンサイズで規則的に配列したフィルムを得ることができる。同様に、パターンニング後にポリマーネットワークを機能性色素の溶液中に浸漬することによっても、格子の孔の部分に機能性色素を埋め込むことができる。また必要に応じて機能性色素のパターンを形成した後、ポリマーのネットワークのみを有機溶媒にて除去しても良い。機能性色素はその膜を冒さない溶剤に可溶なものが好ましく、水溶性であることが特に好ましい。また、ポリマーの孔の部分に色素が吸着される必要があるため、基板も親水性であることが好ましく、基板の親水性を高めるために、紫外線照射法やプラズマ処理法等通常の方法を用いても良い。この方法で形成して得られる再現性の高い規則的な格子構造を持つポリマー薄膜を利用し、先に提案した方法でその孔の部分に機能性色素を含有させることにより、電子的性質、導電的性質、光学的性質等の新たな機能を充分に発揮し得る機能性複合材料としての有機薄膜を得ることが可能となった。

【0013】次に、この有機薄膜を記録層として用いた光記録媒体について述べる。従来の光記録媒体の記録層は連続した層をなし、そこにレーザービームを照射し、記録材料にレーザービームの形状に対応したなんらかの変化を形成して記録する。従って最小記録ビットのサイズは、発振波長とレンズのNAで決定されるレーザービームの径に依存するため、従来の記録再生システムでは、高密度化は基本的にレーザーの発振波長やレンズのNAの実用化技術力に左右されてきた。また、ビーム形状がガウス分布した形状であること、記録材料として熱もしくは光に対し明瞭な閾値で変化する材料はほとんど存在しないこと、等から、形成されるビットの最外周の大きさや変化量は均一とはならず、その再生信号品質にもバラツキの要因が存在し、高品質の信号特性を得るにも限界があった。

【0014】本発明者等は、このような従来の課題を克

服した新しい構造の光記録媒体として以下の光記録媒体について出願した(特願2001-314031号)。即ち、この発明の有機薄膜を応用した光記録媒体は、高度に秩序化されて存在する記録層ドット(機能性部位)が非連続に存在する。かつ、記録層ドットのサイズが均一なサブミクロンサイズで形成されている。従って、最小記録ビットのサイズはレーザーの発振波長やレンズのNAで決定されることなく、形成する記録層ドットのみで決定され、任意の記録密度の記録媒体が設計可能となる。さらにビットの最外周のエッジもこの有機薄膜の構造体で決定されているため、この記録層ドット全体を変化させるように記録することで、ビットのバラツキの無い高品質の信号特性を得る事が可能となる。

【0015】しかしながら、先の出願(特願2001-314031号)に係る発明の有機薄膜では、二次元に規則的な格子状構造の再現性や均一性が未だ不足していて、それを利用した光記録媒体でも、ビットサイズのバラツキが見られ良好な記録/再生信号が得られないという問題点もあった。本発明者等は、更に、再現性の高い規則的な格子構造を持つポリマー薄膜の形成法を見いだした。この形成法により製造された有機薄膜は、再現性が高く、均一な孔径及び孔形状の格子構造が得られ、それを光記録媒体の記録層に用いることにより、機能性色素部位は照射光の回折限界よりも小さな面積を形成するために、ピックアップレンズの回折限界を超える記録密度で記録再生可能な、ビットサイズのバラツキの無い良好な記録/再生信号を得ることが可能となった。

【0016】＜記録媒体の構成＞本発明の記録媒体は、通常の追記型光ディスクである構造(2枚貼合わせたいわゆるエアースاندイッチ、又は密着貼合わせ構造としてもよい)あるいはCD-R用メディアの構造としてもよい。また、CD-R構造を貼り合わせた構造でもよい。図2は、本発明に係る光記録媒体の層構成の1例を示す。(a)基板と記録層のみからなる層構成、(b)基板、記録層、反射層の順に積層した層構成、(c)基板、反射層、記録層の順に積層した層構成、(d)基板、記録層、保護層の順に積層した層構成、(e)基板表面ハードコート層、基板、記録層、保護層の順に積層した層構成を示す。

【0017】以下、記録媒体を構成する各層について順に説明する。

＜基板＞基板の必要特性としては基板側より記録再生を行う場合のみ使用レーザー光に対して透明でなければならず、記録層側から記録、再生を行う場合基板は透明である必要はない。本発明の有機薄膜は、ポリマーの孔の部分に色素が吸着される必要があるため、基板も親水性であることが好ましい。基板に親水性を施すには、紫外線照射法やプラズマ処理法等通常の方法が用いられる。基板材料としては例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィ

ン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド等のプラスチック、(石英)ガラス、マイカ、セラミック、シリコンウェハーあるいは金属等を用いることができる。尚、基板を1層しか用いない場合、あるいは基板2枚をサンドイッチ状で用いる場合は請求項に記載の基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ビット、さらにアドレス信号等のプレフォーマットが形成されていても良い。

【0018】<記録層>本発明に係る光記録媒体の記録層は、レーザー光の照射により何らかの光学的変化を生じさせ、その変化により情報を記録・再生することができるものであって、基板上に規則的な二次元の格子状パターンを持つポリマーと、その格子の孔の部分に機能性色素を含有する構造からなる。機能性色素の光学特性としては、記録再生用レーザー波長に対しその吸収特性変化を利用して再生する場合には、レーザー波長近傍に最大吸収波長を持つことが好ましく、記録再生用レーザー波長に対しその屈折率変化を利用して再生する場合には、レーザー波長近傍に最大屈折率を持つことが好ましい。格子状のパターンを形成可能なポリマーの例としては、ポリスチレンスルホン酸の長鎖ジアルキルアンモニウム塩に代表されるポリイオンコンプレックス、ポリスチレンとポリパラフェニレン等のブロック共重合体、アクリルアミドを主鎖骨格として側鎖に長鎖アルキル(疎水部)とカルボン酸や糖(親水部)を持った両親媒性ポリマー等が挙げられ、分子量分布の制御や両親媒性の制御が容易で、二次元に規則的な格子状構造が容易に得られるポリイオンコンプレックスが特に好ましい。これらのポリマーは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。記録層膜厚は、通常的光記録媒体同様に、10nm~1μm、好ましくは、40~500nmである。

【0019】機能性色素としては、例えばレーザー光の照射エネルギーによりヒートモード(熱分解等)でその光学定数を変化させるポリメチン色素、ナフトロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ビリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ(インダンスレン)系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属キレート化合物等が挙げられ、また、レーザー光の照射エネルギーによりフォトンモードでその光学定数を変化させるフルギド類、ジアリールエテン類、アゾベンゼン類、スピロピラン類、スチルベン類、ジヒドロピレン類、チオインジゴ類、ビピリジン類、アジリジン類、芳香族多環類、アリチリデンアニリン類、キサンテン類等のフォトクロミック材料も挙げることができる。記録の書換が可能なこれらのフォトクロミック材料は特に好ましい。またこれ等色素は単独で用いてもよいし、2種以上の組合せにしてもよい。さらに上記色素中に特性改良の目的

で、安定剤(遷移金属錯体等)、紫外線吸収剤、分散剤、難燃剤、潤滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑性などを添加しても良い。機能性色素のドット径は、基板上の二次元的に規則的な格子状構造を持つポリマーの該格子孔に左右されるが、0.05μm~5μmとなり、光記録媒体として適している。

【0020】<下引き層>下引き層は(a)接着性の向上、(b)水、又はガス等のバリアー、(c)記録層の保存安定性の向上、(d)反射率の向上、(e)溶剤からの基板や記録層の保護、(f)案内溝・案内ビット・プレフォーマット等の形成等を目的として使用される。

(a)の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴム等の種々の高分子物質およびシランカップリング剤等を用いることができ、

(b)及び(c)の目的に対しては、前記高分子材料の他に、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SiO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、TiN、SiN等の無機化合物、Zn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、Ag、Al等の金属、又は半金属を用いることができる。また(d)の目的に対しては、例えばAl、Ag等の金属や、メチン染料、キサンテン系染料等金属光沢を有する有機薄膜を用いることができ、(e)及び(f)の目的に対しては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂等を用いることができる。下引き層の膜厚は0.01~30μm、好ましくは0.05~10μmが適当である。

【0021】<反射層>反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属等が挙げられ、材料としては、Au、Ag、Cr、Ni、Al、Fe、Sn、Cu等が挙げられるが、反射率、生産性の点からAu、Ag、Al、Cuが最も好ましい。これらの金属、半金属は単独で使用しても良く、2種以上の合金としても良い。膜形成法としては蒸着、スputtering等が挙げられる。膜厚は、50~5000Å、好ましくは100~3000Åである。

【0022】<保護層、基板表面ハードコート層>保護層、又は基板表面ハードコート層は(a)傷、ホコリ、汚れ等からの記録層(反射吸収層)の保護、(b)記録層(反射吸収層)の保存安定性の向上、(c)反射率の向上等を目的として使用される。これらの目的に対しては、下引き層に示した材料を用いることができる。又、無機材料としてSiO、SiO<sub>2</sub>等も用いることができ、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレンブタジエン樹脂、クロロプレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の熱軟化性、熱溶解性樹脂も用いることができる。前記材料のうち保護層、又は基板表面ハードコート層に最も好ましいものは、生産性に優れたポリメ

チルメタアクリレートに代表される紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板表面ハードコート層の膜厚は0.01~30 $\mu$ m、好ましくは0.05~10 $\mu$ mが適当である。本発明において、前記下引き層、保護層、及び基板表面ハードコート層には記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を含有させることができる。

【0023】以下に、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0024】実施例1

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムと(重量平均分子量:50000)とビスヘキサデシルジメチルアンモニウムブロマイドとから得られるポリイオンコンプレックスをクロロホルムに溶解し(400mg/l)、温度35℃・湿度51%RHの状態下で、マイカ基板上にキャストし、静置することによりポリマー薄膜を形成した。こうして得られた有機薄膜の構造を、光学顕微鏡、原子間力顕微鏡およびレーザ顕微鏡等を用いて観察した結果、孔径が約1.8 $\mu$ m、深さが約0.3 $\mu$ mの格子状のポリマーネットワークが観察できた。その光学顕微鏡写真を、図1(a)に示す。孔径及び形状が不均一である。このポリマー薄膜を、35℃下でクロロホルムを密封した容器内に入れ、その蒸気雰囲気中で20秒間ポリマー薄膜を処理した。その光学顕微鏡写真を、図1(b)に示す。明らかにネットワークの孔径及び形状が均一化されていることが分かる。

#### 【0025】実施例2

実施例1において、ポリマーのクロロホルム溶液の濃度を750mg/l、温度40℃・湿度75%RH湿度、基板を石英基板にしたこと以外は実施例1と全く同様な操作を行った。その結果、孔径が約3.5 $\mu$ m、深さが約0.4 $\mu$ mの格子状のポリマーネットワークが観察できた。実施例1と同様なクロロホルム蒸気処理により、ネットワークの孔径及び形状が均一化された様子が観察された。

#### 【0026】実施例3

実施例1においてキャスト法により形成したポリマー薄膜を、35℃下でベンゼンを密封した容器内に入れ、その蒸気雰囲気中で15秒間ポリマー薄膜を処理した。その光学顕微鏡写真を、図1(c)に示す。明らかにネットワークの孔径及び形状が均一化されている様子が観察された。

#### 【0027】実施例4

ポリマーとして、それぞれ長鎖アルキル置換アクリルアミドと長鎖アルキルカルボン酸置換アクリルアミドのクロロホルム溶液(1g/l)を用い、温度35℃・湿度51%RHの状態、マイカ基板上へキャストし、静置することによりポリマー薄膜を形成した。このポリマー

薄膜を、実施例1と同様にクロロホルム蒸気処理により、ネットワークの孔径及び形状が均一化された様子が観察された。

#### 【0028】実施例5

実施例1においてキャスト法により形成したポリマー薄膜、及びクロロホルム蒸気処理したポリマー薄膜の上に、スルホン酸基を有するスピロピラン化合物の水溶液をキャストすることにより、有機薄膜を形成した。こうして得られた有機薄膜の構造を、光学顕微鏡、原子間力顕微鏡および走査型電子顕微鏡等を用いて観察した結果、格子状のポリマーネットワークと、ネットワークの孔内に色素がパッキングされた状態で入り込んでいる有機薄膜の様子が観察された。クロロホルム蒸気処理したポリマー薄膜から作成した有機薄膜は、明らかに蒸気処理を施していないポリマー薄膜から作成した有機薄膜に比較し、ネットワークの孔径及び形状が均一化されている様子が観察された。

#### 【0029】実施例6

実施例3においてベンゼン蒸気処理したポリマー薄膜の上に、スルホン酸基を有するスピロピラン化合物の水溶液をキャストすることにより、有機薄膜を形成した。得られた有機薄膜の構造は、実施例5と同様に、格子状のポリマーネットワークと、ネットワークの孔内に色素がパッキングされた状態で入り込んでいる有機薄膜の様子が観察された。ベンゼン蒸気処理したポリマー薄膜から作成した有機薄膜は、実施例5と同様に、ネットワークの孔径及び形状が均一化されている様子が観察された。以上の結果から、本発明で得られる有機薄膜は、より二次元に規則的な格子状構造の機能性部位を持つことが明らかである。このようなより高次の構造を持つ有機薄膜を用いることにより、より高度な電子的性質、導電的性質、光学的性質等の発現が可能となる。

#### 【0030】実施例7

実施例5で、クロロホルム蒸気処理したポリマー薄膜から作成した有機薄膜を記録層として光記録媒体を形成した。その記録層に、発振波長405nm、ビーム径0.6 $\mu$ mの半導体レーザーを、水平方向に5mmスキャンさせた。このときの照射部および未照射部を走査型電子顕微鏡・光学顕微鏡による観察、顕微分光法による反射率および透過率の測定を行った。

#### 【0031】比較例1

実施例5でクロロホルム蒸気処理したポリマー薄膜を用い、色素水溶液をキャストせずにポリマーネットワークのみで形成された有機薄膜を記録層として用い、光記録媒体とした。この記録層に対し、実施例7と同様にレーザーでスキャンした。

#### 【0032】

#### 【表1】

評価項目	実施例7		比較例1	
	未照射部	照射部	未照射部	照射部
走査型電子顕微鏡	ポリマーネットワークを確認	ポリマーネットワークを確認	ポリマーネットワークを確認	ポリマーネットワークを確認
光学顕微鏡(X1000)	色素の色彩で透明	色素が変色した色彩	透明	透明
透過率(405nm)	56%	41%	95%	95%
反射率(405nm)	17%	9%	5%	5%

本発明に基づき製造された有機薄膜は、レーザー光により記録が可能となったことが明らかとなった。表1の結果からも、機能性色素部位に記録がなされたことが明らかである。

#### 【0033】

【発明の効果】この方法で得られる再現性の高い規則的な格子構造を持つポリマー薄膜を利用し、その孔の部分に機能性色素を含有させることにより電子的性質、導電的性質、光学的性質等の新たな機能を充分に発揮し得る機能性複合材料としての有機薄膜を提供できた。また、本発明で作成される有機薄膜を光記録媒体の記録層に用いることにより、機能性色素部位は照射光の回折限界よりも小さな面積を形成できるために、ピックアップレンズの回折限界を超える記録密度で記録再生可能な、ビットサイズのバラツキの無い良好な記録／再生信号を得ることが可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、ポリマー薄膜の光学顕微鏡写真である。

(a) キャスト法により形成したポリマー薄膜

(b) (a) のポリマー薄膜に、クロロホルム蒸気で処理した後のポリマー薄膜

(c) (a) のポリマー薄膜に、ベンゼン蒸気で処理した後のポリマー薄膜

【図2】図2は、本発明の光記録媒体の層構成を示す図である。

(a) 基板と記録層のみを有する例

(b) 基板、記録層、反射層の順に積層した例

(c) 基板、反射層、記録層の順に積層した例

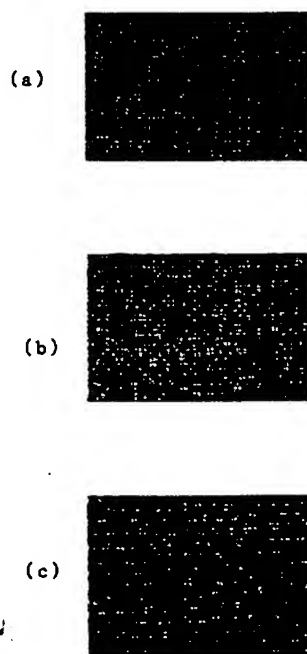
(d) 基板、記録層、保護層の順に積層した例

(e) 基板表面ハードコート層、基板、記録層、保護層の順に積層した例

#### 【符号の説明】

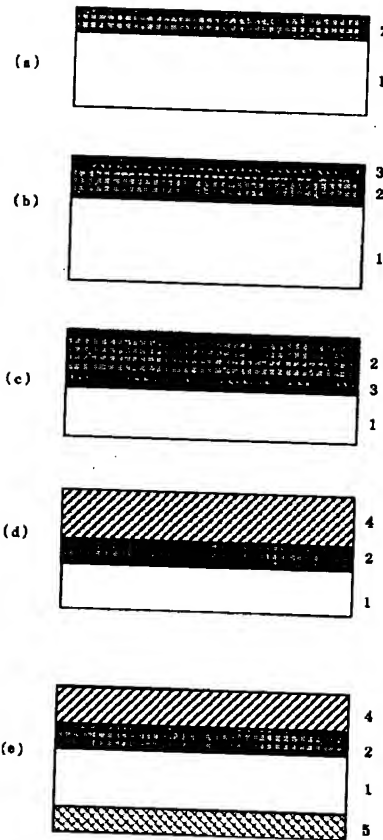
- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層
- 5 基板表面ハードコート層

【図1】





【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード(参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 2	G 1 1 B 7/26	5 3 1 5 D 1 2 1
7/26	5 3 1	C 0 8 L 25:16	
// C 0 8 L 25:16		B 4 1 M 5/26	Y

(72)発明者 植野 泰伸  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72)発明者 野口 宗  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

BEST AVAILABLE COPY



Fターム(参考) 2H111 EA03 EA04 EA12 EA22 EA25  
EA32 EA37 EA43 FA01 FB42  
GA01 GA05  
4F006 AA12 AA22 AA33 AA34 AA35  
AA36 AA38 AA39 AB16 AB24  
AB62 AB63 AB64 AB65 BA00  
CA00 CA02 DA04  
4F071 AA22 AA35 AA78 AE09 AF29  
AF37 AG31 AH19 BA02 BB02  
BC01 BC17  
4F205 AB12 AC05 AD05 AD07 AD11  
AD20 AG03 AH79 AM25 GA06  
GB01 GB27 GB28 GE22 GE27  
GF23 GF24  
5D029 JA04 JC01 JC06  
5D121 AA01 EE21 GG11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**